Structure de l'atome

I- Modèle de Rutherford

Pour expliquer le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène, Rutherford proposa un modèle où il considéra l'unique électron en mouvement circulaire uniforme autour du noyau immobile, Fig.1.

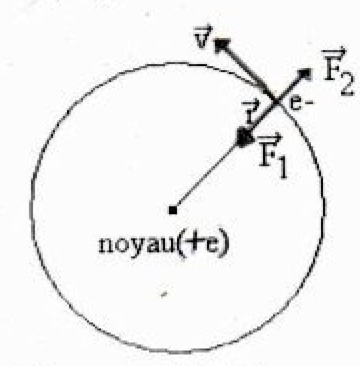


Fig.1

L'électron subit 2 forces :

- l'attraction Coulombienne du noyau : $F_1 = -e^2/4\pi\varepsilon_0 r^2$
- la force centrifuge : $F_2 = mv^2/r$, où v est la vitesse de l'électron.

A l'équilibre, les 2 forces sont opposées et égales, le système est stable :

$$-e^2/4\pi\varepsilon_0 r^2 + mv^2/r = 0$$

$$\Rightarrow e^2/4\pi\varepsilon_0 r^2 = mv^2/r \Leftrightarrow v^2 = e^2/4\pi\varepsilon_0 mr$$

L'énergie totale du système est égale à celle de l'électron car c'est la seule particule en mouvement :

$E = E_c + E_p$.
$E_c = mv^2/2 = e^2/8\pi\varepsilon_0 r$: énergie cinétique.
$E_p = -e^2/4\pi\varepsilon_0 r$: énergie potentielle.
$E = -e^2/4\pi\varepsilon_0 r + e^2/8\pi\varepsilon_0 r = -e^2/8\pi\varepsilon_0 r$.

D'après la théorie classique de l'électromagnétisme, un électron en mouvement dans le champ électrique du noyau rayonne de l'énergie, ceci aura deux conséquences incompatibles avec les observations expérimentales :

- si l'atome rayonne, il perd de l'énergie, l'électron se rapprochera de plus en plus du noyau et finira par le heurter (mouvement spiral). L'atome sera donc instable.

- Le rayonnement de l'atome serait continu, alors que le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène est un spectre de raies (spectre discontinu). Ce dernier est interprété par la relation empirique de Ritz :

$$\bar{\nu} = 1/\lambda = R_H(1/n_1^2 - 1/n_2^2),$$

$\bar{\nu}$: le nombre d'onde, exprimé en cm^{-1}. n_1 et n_2 sont des entiers : $n_1 = 1, 2$ …et $n_2 = (n_1 + 1), (n_1 + 2)$, … $R_H = 109677\ cm^{-1}$: constante de Rydberg pour l'atome d'hydrogène.

II- Modèle de Bohr

Pour établir son modèle, Bohr se basa sur des postulats :



- l'énergie d'un atome ne varie pas de façon continue, elle prend des valeurs discrètes E_1, E_2, …dits niveaux énergétiques,
- l'électron définit des orbites stationnaires et ne rayonne pas d'énergie ; c'est à dire que l'atome ne peut ni émettre ni absorber d'énergie tant qu'il reste sur le même niveau,
- le passage de l'électron d'un niveau énergétique E_i vers un autre plus élevé E_j ; nécessite une énergie sous forme de radiation électromagnétique de fréquence ν tel que : $E_j - E_i = h\nu$ ($h = 6{,}626.10^{-34}$Js, constante de Planck), c'est une absorption. Dans le cas contraire cette radiation est émise, on parle d'émission.

Bohr applique les lois de la mécanique classique en ajoutant une **condition de quantification ; quantification du moment cinétique orbital mvr**. C'est-à-dire que le moment cinétique orbital doit contenir un nombre entier de fois la constante de Planck $h/2\pi$:

$mvr = nh/2\pi$

$v = nh/2\pi mr \Leftrightarrow v^2 = n^2h^2/4\pi^2m^2r^2$

Or on avait obtenu : $v^2 = e^2/4\pi\varepsilon_0 mr$ donc :

$n^2h^2/4\pi^2m^2r^2 = e^2/4\pi\varepsilon_0 mr \Leftrightarrow r = n^2(h^2\varepsilon_0/\pi me^2)$.

On voit que r, appelé rayon de la trajectoire de Bohr, est quantifié. On peut l'écrire sous la forme : $r_n = n^2(h^2\varepsilon_0/\pi me^2)$. Le rayon de Bohr correspondant à l'état fondamental est donné pour n = 1 par : $r_0 = h^2\varepsilon_0/\pi me^2 = 0{,}529.10^{-10}$m. Il est souvent noté par $a_0 = 0{,}53$Å.

Pour calculer l'énergie de l'électron selon le modèle de Bohr, il suffit de remplacer l'expression de r dans celle de l'énergie :

$E = -e^2/8\pi\varepsilon_0 r = -e^2/8\pi\varepsilon_0 n^2(h^2\varepsilon_0/\pi me^2)$.

On peut donc écrire $E_n = (-me^4/8h^2\varepsilon_0^2)(1/n^2)$; l'énergie est également quantifiée. n nombre entier naturel représente les niveaux énergétiques de l'atome.

Pour l'atome d'hydrogène, le niveau n = 1 correspond à l'état fondamental et les autres niveaux sont dits excités.

$E_1 = (-0{,}911.10^{-30}\text{Kg})(1{,}602.10^{-19}\text{C})^4/[8(6{,}626.10^{-34}\text{J.s})^2(8{,}854.10^{-12}\text{C}^2\text{J}^{-1}\text{m}^{-1})^2] = -2{,}18.10^{-18}$J.

$E_1 = -2{,}18.10^{-18}\text{J}/1{,}602.10^{-19}\text{J/eV} = -13{,}6$ eV.

$E_n = (-13{,}6/n^2)$ eV.

II- 1- Le spectre d'émission

Le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène peut être expliqué en utilisant le modèle de Bohr. Soient deux niveaux énergétiques :

$E_{n1} = (-13{,}6/n_1^2)$eV et $E_{n2} = (-13{,}6/n_2^2)$eV avec $n_2 > n_1$.

Lorsque l'électron passe du niveau supérieur vers le niveau inférieur, on dit qu'on a une transition électronique ($E_{n2} \rightarrow E_{n1}$) avec émission d'un rayonnement électromagnétique de fréquence ν tel que :

$E_{n2} - E_{n1} = \Delta E = h\nu = hc/\lambda = \bar{\nu}hc$

$\Leftrightarrow (-me^4/8h^2\varepsilon_0^2)(1/n_2^2) - (-me^4/8h^2\varepsilon_0^2)(1/n_1^2) = \bar{\nu}hc$

$\Leftrightarrow \bar{\nu} = (me^4/8h^3c\varepsilon_0^2)(1/n_1^2 - 1/n_2^2)$, avec $\bar{\nu}$ le nombre d'onde.

Bohr a pu retrouver la formule de Ritz, en posant $R_H = me^4/8ch^3\varepsilon_0^2 = 109628\text{cm}^{-1}$. L'écart observé par rapport la valeur expérimentale est dû à une hypothèse inexacte, qui est l'immobilité du noyau. En faite, c'est le centre de gravité du système noyau–électron qui est



fixe. Il suffit de remplacer la masse de l'électron dans R_H par la masse réduite, μ, du système. Ainsi, on trouve $R_H = 109678 cm^{-1}$. ($1/\mu = 1/M + 1/m$, avec M la masse du noyau).

Le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène, obtenu expérimentalement, a été expliqué par le modèle de Bohr en considérant les transitions électroniques entre les différents niveaux énergétiques, Fig.2.

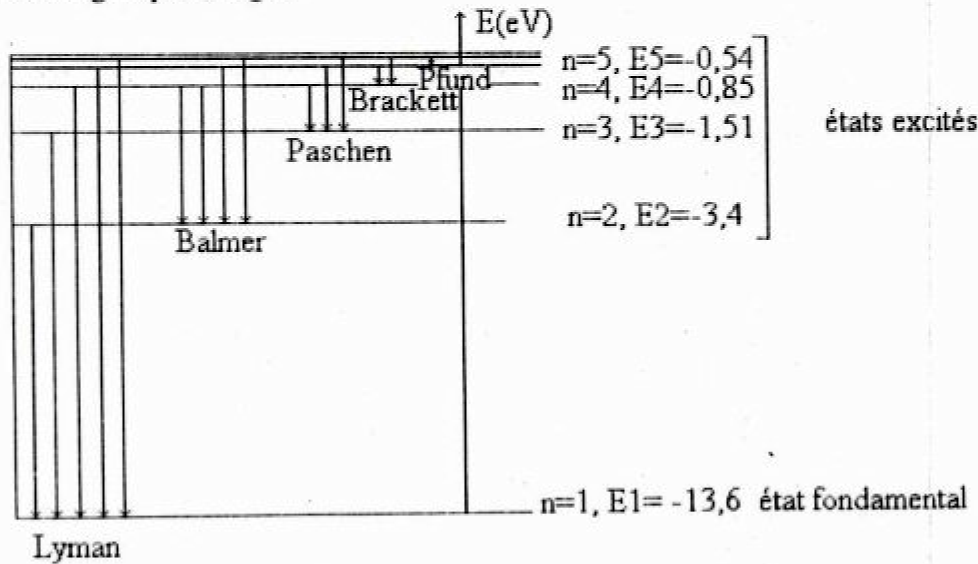


Fig.2

Les différentes séries constituant ce spectre sont :

Série de Lyman : $n_1 = 1$ et $n_2 = 2, 3, 4, \ldots$(UV)
Série de Balmer : $n_1 = 2$ et $n_2 = 3, 4, 5, \ldots$(Visible)
Série de Paschen : $n_1 = 3$ et $n_2 = 4, 5, 6, \ldots$(IR)
Série de Brackett : $n_1 = 4$ et $n_2 = 5, 6, 7, \ldots$(IR)
Série de Pfund : $n_1 = 5$ et $n_2 = 6, 7, 8, \ldots$(IR)

La théorie de Bohr qui fait intervenir la notion d'orbite planétaire d'un électron gravitant autour du noyau ne parvient pas à interpréter les spectres des atomes lourds. Ce modèle est maintenant dépassé mais permet de retrouver par le calcul certaines relations très utiles.

II- 2- Hydrogènoïde

Toute particule monoatomique ayant un seul électron est appelée hydrogènoïde : He^+, Li^{2+}, Be^{3+}, …. L'énergie d'un état n d'un ion hydrogènoïde, dont le noyau est de charge +Ze, est donnée par la relation suivante : $E_n = (-me^4/8h^2\varepsilon_0^2)(z^2/n^2) = (-13,6\ z^2/n^2)eV$.

Le rayon de Bohr est : $r_n = (h^2\varepsilon_0/\pi me^2)(n^2/z) = 0,53(n^2/z)Å$.

La formule de Ritz est : $\bar{\nu} = (R_H z^2)(1/n_1^2 - 1/n_2^2)$.

III- Double nature de la lumière

III- 1- Nature ondulatoire

Un rayonnement lumineux est une onde électromagnétique caractérisée par une vitesse de propagation c, une fréquence ν et une longueur d'onde λ unies par la relation : $\nu = c/\lambda$. L'onde électromagnétique peut être considérée comme de l'énergie en mouvement. Cette énergie est donnée par la relation $E=h\nu$ qui exprime la quantification de la lumière : la lumière est constituée d'un faisceau de particules indivisibles, d'énergie $h\nu$, dites grains ou quanta d'énergie. On les appelle les photons.

Le spectre complet des ondes électromagnétiques est donné ci-dessous, Fig.3 :



quantité de mouvement : m.v

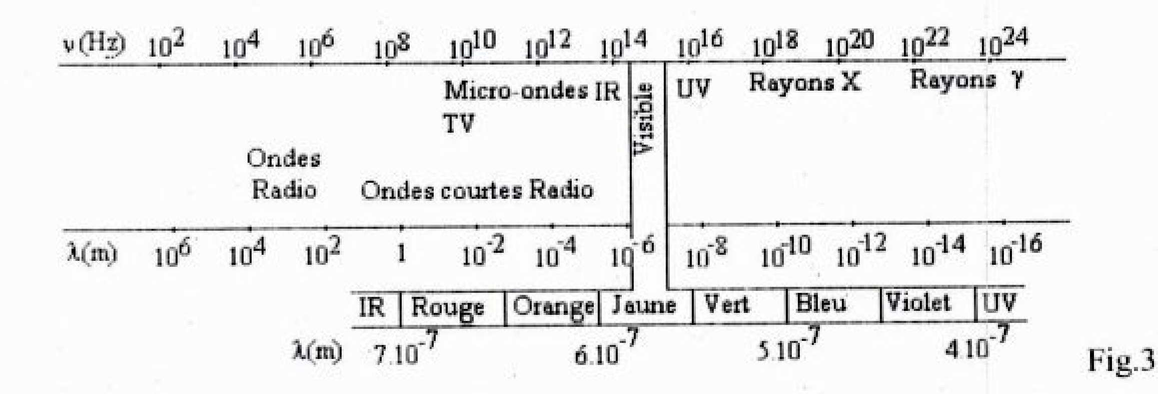


Fig.3

III- 2- Nature corpusculaire

En 1897, Hertz a découvert l'émission d'électrons à partir de certaines surfaces métalliques éclairées par une lumière de fréquence,ν, bien déterminée : c'est l' effet photoélectrique. Autrement dit, pour observer cette émission, ν doit être supérieure à une valeur ν_0 appelée seuil photoélectrique. C'est à dire, qu'il faut fournir une énergie, $w_0=h\nu_0$, capable d'extraire l'électron de la surface métallique : c'est le travail d'extraction.

Ce phénomène ne peut pas être expliqué en tenant compte uniquement de la nature ondulatoire de la lumière. Il est interprété plus tard par Einstein en considérant la lumière comme un flux de particules sans masse et d'énergie cinétique hν, appelées photons.

L'effet photoélectrique est un choc individuel entre le photon et l'électron. Au cours de cette collision, le photon absorbé cède son énergie hν à l'électron. Celle-ci permet de vaincre w et communique le reste à l'électron sous forme d'énergie cinétique $E_c= h\nu-w$. ?

IV- aspect ondulatoire de la matière

En 1924, Louis de Broglie associa à toutes particules microscopiques (é, proton, neutron, atome, …) de masse m, en mouvement de vitesse v, une onde monochromatique de longueur d'onde $\lambda=h/mv$.

V- Principe fondamental d'incertitude de Heisenberg

Ce principe dit qu'il est impossible de connaître exactement et simultanément la position (x) et la quantité de mouvement (p) d'une particule microscopique avec une précision infinie. Ceci ce traduit par l'inégalité $\Delta x\Delta p\geq h/2\pi$, avec Δx et Δp sont respectivement les incertitudes sur la position et la quantité de mouvement de la particule.

VI- La théorie quantique de l'atome

Pour expliquer la structure électronique de l'atome, on doit délaisser la théorie classique et adopter une nouvelle théorie dite mécanique quantique, basée sur des grandeurs observables à l'échelle microscopique. Si, en mécanique classique, on doit associer une trajectoire à l'électron, alors en mécanique quantique l'électron est décrit par une fonction d'onde Ψ(x,y,z), avec (x,y,z) représente les coordonnées cartésiennes d'un point d'espace position de l'électron.

Le carré de cette fonction, en un point, représente la probabilité dP de trouver l'électron dans l'élément de volume dV : $dP= |\Psi|^2dV$. $|\Psi|^2$ est donc la densité de probabilité de présence de l'électron.



La fonction d'onde Ψ est normalisée, c'est à dire qu'on est sûr et certain de trouver l'électron dans l'espace (restreint à l'atome), $\int_{esp} dP=1$. Ψ doit donc vérifier la condition de normalisation $\int_{esp}|\Psi|^2 dV=1$.

VI-1- Equation de Schrödinger

La fonction d'onde Ψ obéit à une équation fondamentale en mécanique quantique $\hat{H}\Psi=E\Psi$, appelée équation de Schrödinger.

$\hat{H}$ représente l'opérateur Hamiltonien et E l'énergie de l'électron.

Pour l'atome d'hydrogène $\hat{H}=-(h^2/8m\pi^2)\Delta+V(r)$,

où m est la masse de l'électron soumis au potentiel $V(r)=-e^2/4\pi\varepsilon_0 r$ et $\Delta=d^2/dx^2+d^2/dy^2+d^2/dz^2$: Laplacien.

L'équation de Schrödinger s'écrit donc : $[-(h^2/8m\pi^2)\Delta - (e^2/4\pi\varepsilon_0 r)]\Psi=E\Psi$.

La résolution de cette équation consiste en l'action de $\hat{H}$ sur Ψ qui transforme cette fonction d'onde en le produit d'un scalaire E par la même fonction d'onde de départ. Le couple (E, Ψ) représente la solution de l'équation de Schrödinger ; E ne peut prendre que des valeurs ayant un sens physique, ces valeurs sont dites valeurs propres de $\hat{H}$ et les fonctions d'ondes correspondantes sont ses fonctions propres.

La fonction d'onde Ψ est associée à la forme géométrique de l'espace où se meut l'électron, cette forme est appelée orbitale atomique.

VI-2- Coordonnées sphériques

La résolution de l'équation de Schrödinger est en générale impossible de façon rigoureuse pour un système à plusieurs électrons ; l'atome d'hydrogène est le cas le plus simple à traiter. Pour décrire la position de l'électron et faciliter encore mieux cette équation, il est préférable d'utiliser les coordonnées sphériques, Fig.4.

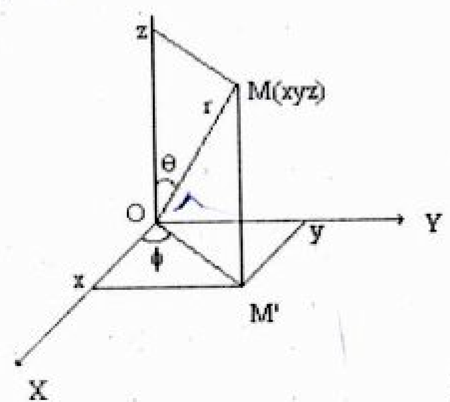


Fig.4

Le proton considéré fixe est pris comme origine.

r est le module du vecteur OM.

$0\leq\theta\leq\pi$: est l'angle polaire, compris entre OZ et OM.

$0\leq\varphi\leq2\pi$: angle azimutal, compris entre OX et OM'.

Le passage des coordonnées sphériques aux coordonnées cartésiennes s'effectue à l'aide des relations suivantes :

$x=r\sin\theta\cos\varphi$

$y=r\sin\theta\sin\varphi$

$z=r\cos\theta$



L'expression admise pour la fonction d'onde, solution de l'équation de Schrödinger est donnée sous la forme de deux parties, une radiale R(r) et l'autre angulaire Y(θ, φ) : $\Psi(r,\theta,\varphi)=R(r)Y(\theta,\varphi)$.

VI-3- Nombres quantiques

Un électron est défini par 4 nombres quantiques : n, l, m, et s.

VI-3- 1- Le nombre quantique principal, n

n caractérise l'énergie de l'électron : $E_n = (-me^4/8h^2\varepsilon_0^2)(1/n^2) = (-13{,}6/n^2)$eV. Il prend des valeurs entières 1, 2, 3, …où chacune est associée à un état ou niveau énergétique correspondant à une couche électronique tel que : la couche K(n=1), L(n=2), M(n=3), N(n=4), O(n=5), P(n=6), Q(n=7),….

VI-3- 2- Le nombre quantique secondaire ou azimutal, l

Pour chaque nombre quantique principal n, il existe n nombres secondaires l, définis par la relation $0 \leq l \leq n-1$. l est lié à la quantification du moment cinétique orbital par la relation : $M=h/2\pi[l(l+1)]^{1/2}$. l caractérise la façon dans laquelle se meut l'électron dans l'espace et donne ainsi la forme géométrique de l'orbitale atomique concernée.

VI-3- 3- Le nombre magnétique, m

m est un nombre entier relatif défini par $-l \leq m \leq +l$. Pour chaque valeur de l, m peut avoir (2l+1) valeurs. m est lié à la quantification de la projection du moment cinétique orbital sur l'axe des Z par la relation : $M_z=mh/2\pi$.

VI-3- 4- Le quatrième nombre quantique, le spin s rotation

L'électron est caractérisé par un 4ième nombre quantique : c'est le spin s. Il peut avoir les valeurs –1/2, spin bas (l'é est noté par ↓) ou +1/2, spin haut (l'é est noté par ↑).

VI-4- Les orbitales atomiques OA

Chaque orbitale atomique est définie par les trois premiers nombres quantiques n, l et m. A chaque valeur de l correspond un type d'OA. Le nombre d'OA du même type est égal au nombre de valeurs que peut prendre le nombre quantique magnétique m associées à la valeur de l, Tab.1.

nbre quantique, l	type d'OA	nbre d'OA (2l+1)	cases quantiques
0	s(sharp)	1	□
1	p(principal)	3	□□□
2	d(diffuse)	5	□□□□□
3	f(fondamental)	7	□□□□□□□

Tab.1

Les OA sont représentées par leur fonctions d'ondes Ψ(n,l,m), Ψ_{nlm} ou par les notations ns, np, nd, nf. Quelques fonctions pour l'atome d'hydrogène et les ions hydrogènoïdes sont données dans le Tab.2 :



n	l	m	OA	$\Psi(r,\theta,\varphi)$	R(r)	$Y(\theta,\varphi)$
1	0	0	1s	$\Psi_{100}=(1/\pi)^{1/2}(z/a_0)^{3/2}e^{-zr/a0}$	$2(z/a_0)^{3/2}e^{-zr/a0}$	$(1/4\pi)^{1/2}$
2	0	0	2s	$\Psi_{200}=(1/32\pi)^{1/2}(z/a_0)^{3/2}(2-zr/a_0)e^{-zr/2a0}$	$(z/2a_0)^{3/2}(2-zr/a_0)e^{-zr/2a0}$	$(1/4\pi)^{1/2}$
2	1	0	$2p_z$	$\Psi_{210}=(1/32\pi)^{1/2}(z/a_0)^{3/2}(zr/a_0)e^{-zr/2a0}\cos\theta$	$(z/2a_0)^{3/2}(zr/a_0)e^{-zr/2a0}$	$(3/4\pi)^{1/2}\cos\theta$
2	1	1	$2p_x$	$\Psi_{211}=(1/64\pi)^{1/2}(z/a_0)^{3/2}(zr/a_0)e^{-zr/2a0}\sin\theta\cos\varphi$	$(1/4)(z/a_0)^{3/2}(zr/a_0)e^{-zr/2a0}$	$(3/4\pi)^{1/2}\sin\theta\cos\varphi$
2	1	-1	$2p_y$	$\Psi_{21-1}=(1/64\pi)^{1/2}(z/a_0)^{3/2}(zr/a_0)e^{-zr/2a0}\sin\theta\sin\varphi$	$(1/4)(z/a_0)^{3/2}(zr/a_0)e^{-zr/2a0}$	$(3/4\pi)^{1/2}\sin\theta\sin\varphi$

Tab.2

VI-4- 1- Les orbitales atomiques s

L'expression de l'OA s ne dépend que de r, elle montre que l'OA s a une même valeur dans toutes les directions de l'espace à une distance r du noyau ; autrement dit, en tout points d'une sphère de rayon r, centrée sur le noyau.

VI-4- 1- 1- La densité radiale

La probabilité dP de trouver l'électron dans l'élément de volume dV compris entre 2 sphères de rayons r et r+dr est donnée par : $dP=\Psi^2 dV=\Psi^2 4\pi r^2 dr$.

$dP/dr=\Psi^2 4\pi r^2$: est la densité radiale de probabilité de présence de l'électron. Elle permet de déterminer la probabilité avec laquelle on peut savoir la position de l'électron à n'importe quel point de la surface d'une sphère de rayon r.

Les 2 fonctions Ψ^2 et $4\pi r^2$ varient en sens inverse en fonction de r, $4\pi r^2$ est nulle pour r=0 et Ψ^2 est nulle pour r infinie ; par conséquent la densité radiale est nulle à la fois sur le noyau et à l'infinie et passe par un maximum pour $r=a_0/z$.

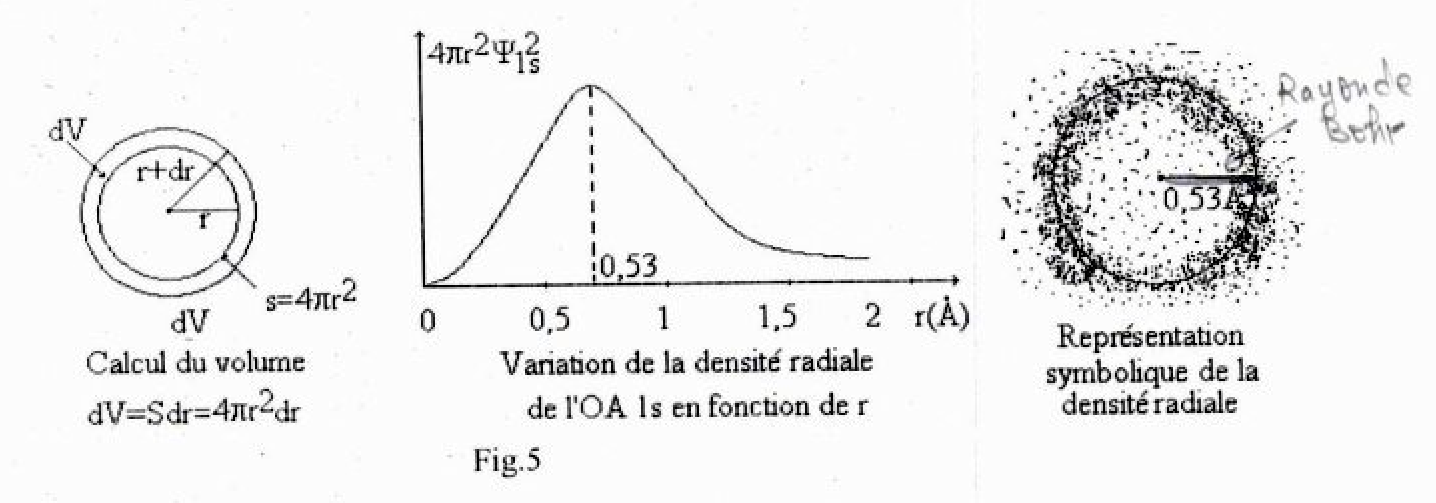


Fig.5

VI-4- 1- 2- La probabilité de présence à l'intérieure d'une sphère

La probabilité de trouver l'électron à l'intérieur d'une sphère de rayon r, centrée sur le noyau est d'autant plus grande que le rayon est grand. Elle atteint des valeurs très importantes pour des rayons de l'ordre de grandeurs du rayon de Bohr, Tab.3.

r(Å)	0,26	1,06	1,67	∞
Probabilité	0,08	0,76	0,95	1

Tab.3

L'OA s est représentée par une sphère pour exprimer une symétrie sphérique alors que son rayon n'a aucune signification physique absolue.



VI-4- 2- Les orbitales atomiques p

La sous-couche p est définie à partir de la 2ème couche électronique ; elle comporte 3OA p_x, p_y et p_z. La composante angulaire de p_z ne dépend que de θ et les autres dépendent de θ et φ, Tab.4.

OA	l	m	Y(θ,φ)	Symétrie
1s	0	0	$(1/4\pi)^{1/2}$	sphérique
$2p_z$	1	0	$(3/4\pi)^{1/2}\cos\theta$	Révolution autour de l'axe Z
$2p_x$	1	1	$(3/4\pi)^{1/2}\sin\theta\cos\varphi$	Révolution autour de l'axe X
$2p_y$	1	-1	$(3/4\pi)^{1/2}\sin\theta\sin\varphi$	Révolution autour de l'axe Y

Tab.4

$2p_z=(1/32\pi)^{1/2}(1/a_0)^{3/2}(r/a_0)e^{-r/2a0}\cos\theta$.

Pour une valeur constante $r=r_0$, $2p_z=(1/32\pi)^{1/2}(1/a_0)^{3/2}(r_0/a_0)e^{-r0/2a0}\cos\theta$.

Soit une constante $k=(1/32\pi)^{1/2}(1/a_0)^{3/2}(r_0/a_0)e^{-r0/2a0}$

$2p_z=k\cos\theta$: c'est l'équation d'un cercle en coordonnées polaires.

Si $0\leq\theta\leq\pi/2$ alors $\cos\theta>0(1\rightarrow0)$

Si $\theta=\pi/2$ alors $\cos\theta=0$ (plan nodal)

Si $\pi/2\leq\theta\leq\pi$ alors $\cos\theta<0(0\rightarrow-1)$

$(2p_z)^2=k'(\cos\theta)^2$, elle est nulle pour $\theta=\pi/2$ et maximale pour $\theta=0$ou π.

La représentation de $2p_z$ et $(2p_z)^2$ pour l'atome d'hydrogène est indiquée sur la Fig.6.

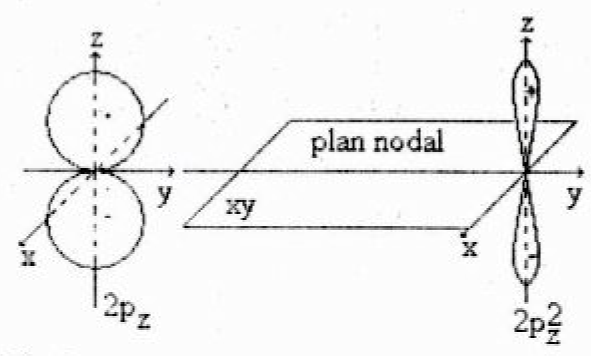


Fig.6

La conclusion à retenir est que la probabilité de présence de l'électron 2p est maximale le long d'une direction axiale X, Y ou Z de l'espace de part et d'autre du noyau et elle est nulle dans le plan, perpendiculaire à cette direction, passant par le noyau (plan nodal). Les OA p_x et p_y ont le même caractère que p_z, tout simplement chacune est orientée le long de son axe de révolution.

VI-4- 3- Représentation des orbitales atomiques s, p et d

Sur la Fig.7 sont récapitulées les trois types d'OA s, p et d.



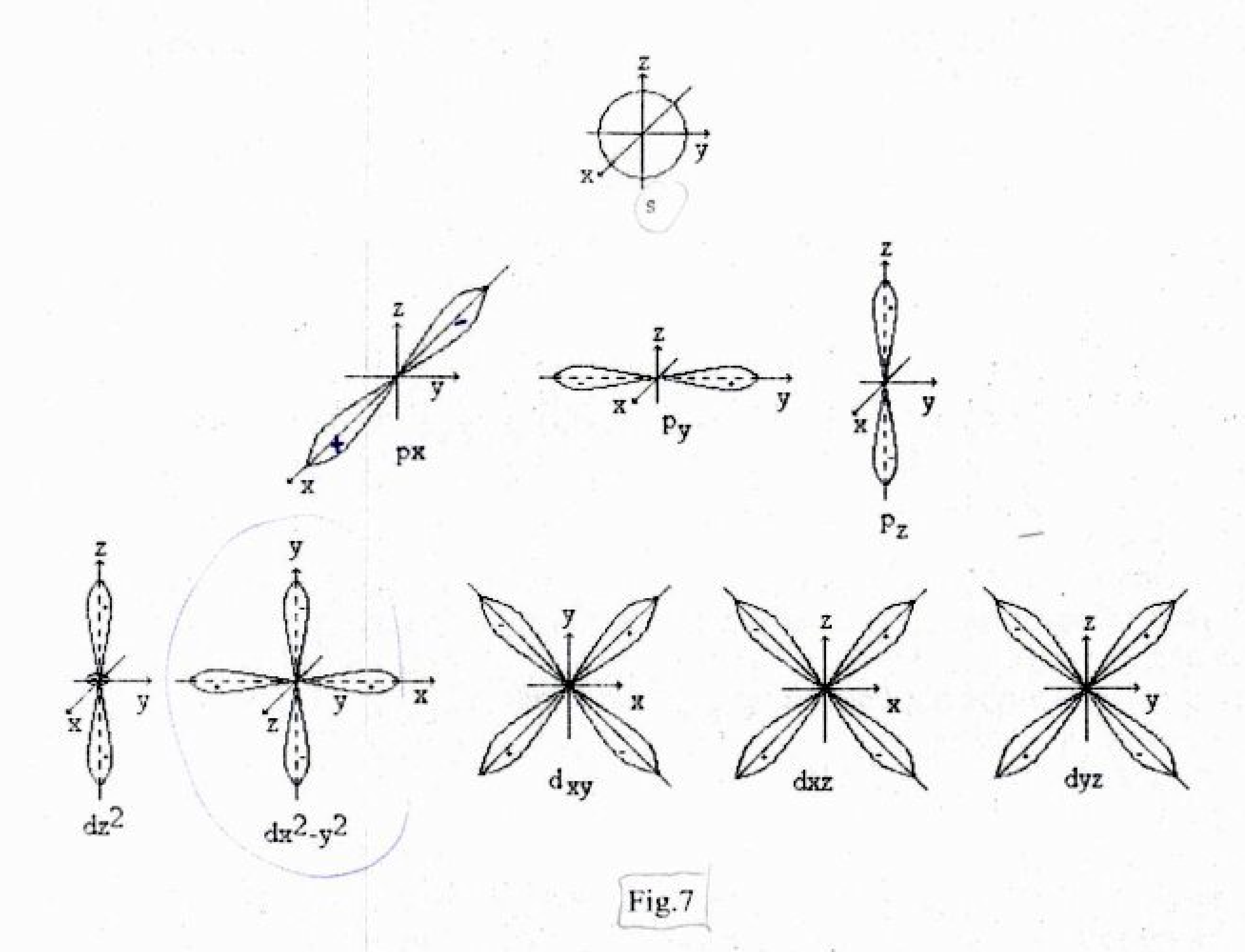


Fig.7